

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-043504

(43)Date of publication of application : 13.02.1992

(51)Int.Cl.

H01B 1/22
H01B 1/16
H01G 1/01
H01G 4/12
H01G 4/30

(21)Application number : 02-148784

(71)Applicant : SUMITOMO METAL MINING CO LTD

(22)Date of filing : 08.06.1990

(72)Inventor : CHIBA SHUZO
YANO HIROAKI
ADACHI YOSHINORI

(54) PASTE FOR INNER ELECTRODE OF LAMINATE CERAMICS CAPACITOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To suppress the oxidization of palladium and to prevent an abnormal particle growth of palladium by covering the surface of palladium with an oxide of at least one element selected from silicon, aluminum, magnesium, and cobalt.

CONSTITUTION: The surface of palladium powder is covered with an oxide of at least one element selected from silicon, aluminum, magnesium, and cobalt, and the resultant covered palladium powder is dispersed in an organic vehicle and kneaded. In order to suppress an abnormal particle growth of palladium, the covering amount of the oxide is made about 1 to 5 wt.% to the palladium. To cover the palladium with the oxide, for example, the palladium powder is dispersed into water to which a colloidal solution of the oxide of an element selected from silicon, aluminum, magnesium, and calcium is added and stirred, and then dried.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑥ 公開特許公報(A) 平4-43504

⑪ Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ⑫ 公開 平成4年(1992)2月13日
H 01 B 1/22 A 7244-5G
1/16 A 7244-5G
H 01 G 1/01 7227-5E
4/12 352 7135-5E
4/30 301 C 7924-5E
審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑬ 発明の名称 積層セラミックコンデンサ内部電極用ペースト

⑭ 特 願 平2-148784

⑮ 出 願 平2(1990)6月8日

⑯ 発 明 者 千葉 修 三 東京都昭島市松原町3-10-26
⑯ 発 明 者 矢野 宏 明 東京都西多摩郡羽村町羽加美2-11-28
⑯ 発 明 者 安達 良 典 東京都青梅市末広町2-8-1
⑰ 出 願 人 住友金属鉱山株式会社 東京都港区新橋5丁目11番3号

明 細 書

1. 発明の名称

積層セラミックコンデンサ内部電極用ペースト

2. 特許請求の範囲

パラジウム粉末表面に、珪素、アルミニウム、マグネシウム、コバルトから選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物を被覆し、該被覆パラジウム粉末を有機ビヒクルに分散、混練してなる積層セラミックコンデンサ内部電極用ペースト。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

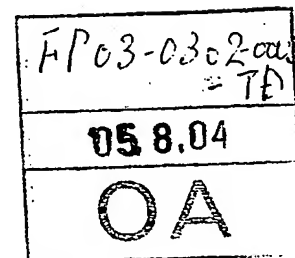
本発明は積層セラミックコンデンサの内部電極に用いるためのペースト状組成物に関するものである。

(従来の技術)

積層セラミックコンデンサはその内部が誘電体と内部電極が交互に重なった積層体からなり、その外部両端に電極を取りつけた構造をもつ。誘電体の素材は一般にチタン酸バリウムや、鉛を含む

ペロブスカイト型酸化物が用いられる。積層体を形成するには粉末化した誘電体を有機バインダーとともに混合し、これをドクターブレード法などによりシート状に形成した後、この表面に導電ペーストを印刷し、乾燥させ、このようにして得られたシート状部材を所定の枚数重ね、圧縮し圧着した後、電気炉、一般にはベルト炉に装入し、大気中で誘電体シート中のバインダーと導電ペースト中のビヒクルを燃焼させ、引き続き焼結を行う。このようにして得られた素体はその両端を磨き、電極を露出させた後、導電物質と有機ビヒクルとガラス粉末からなる導電ペーストにその磨かれた端面を被し、乾燥させ、再び電気炉、一般にはベルト炉に装入し、有機物の燃焼と電極の焼結を連続して行い外部電極を形成する。このようにして得られた焼結体は半田を外側電極にのせ易くするため、外部電極表面にニッケルめっきと銅めっきを施し、積層セラミックコンデンサが完成する。

このような積層セラミックコンデンサの場合、誘電体の特性を向上させるため積層体は1300～



1450℃の高温で焼結される。従って同時に焼結される導電ペースト中の導電物質は焼結中に酸化して導電率が低下したり誘電体と反応してコンデンサの特性を劣化させないものが求められる。この条件を満たし常温で高導電率を示すものとして、白金、パラジウム等の高融点金属が可視であるが、経済的な理由から一般にはパラジウムが用いられる。

パラジウムは350～850℃の範囲で酸化し、同時に体積膨張をおこす。更に温度を上昇させると還元され、焼結も進行するため、今度は体積収縮をおこす。パラジウムを内部電極の導電物質とした場合、誘電体シートとパラジウムを導電物質とする導電ペーストの体積膨張収縮の差が大きいと、積層体内部に応力が発生し、クラックやデラミネーションの原因となる。また、パラジウム粉末は単体で用いると焼結中に異常粒成長をひきおこし、焼結体内部に孔を生じため、パラジウムを導電物質とする電極では孔の形成とともに、導電経路が減少し、マクロな導電率が減少するという問題

がある。

パラジウムの体積膨張を抑えるためには、パラジウムの酸化を防げば良く、パラジウム粉末の表面に白金等を無電解めっきにより被覆することが試みられている。またパラジウムの異常粒成長を抑えるには添加剤の使用が試みられ、モンモリロナイトの添加が効果があるとされている。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながらパラジウムの酸化を抑えるため、白金等を無電解めっきにより被覆する場合、高価な金属を使用するためコスト高になるという欠点がある。また、パラジウムの異常粒成長を抑えるためモンモリロナイトを用いる場合には、ペースト中での分散性を改善するためこれらをカチオン性の有機化合物で処理し、あらかじめ有機モンモリロナイトにして用いる必要があり、このような処理もコスト高を招く。

本発明の目的は効果的にパラジウムの酸化を抑え、同時にパラジウムの異常粒成長を防ぐことができる積層セラミックコンデンサ内部電極用ペー

ストを提供することにある。

(課題を解決するための手段)

上記目的を達成するため本発明のペーストは、パラジウム粉末表面に珪素、アルミニウム、マグネシウム、コバルトから選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物を被覆し、該被覆パラジウム粉末を有機ビヒクルに分散、混練した点に特徴がある。

(作用)

パラジウムに被覆される酸化物はエネルギー的に酸化パラジウムより安定であり、焼結過程においてパラジウムがこれら酸化物と反応することはない。

パラジウムに被覆される酸化物の働きの第一は、パラジウムのむき出しの表面積を減少させ、パラジウムと雰囲気中の酸素とが反応することを抑える点にある。ここで用いられる酸化物は白金等と比べ安価であり、コスト的に有利であるが、完全にパラジウムの表面を覆うことはできないので、パラジウムの酸化を完全に防ぐことはできない。しかしながら、パラジウムがある程度酸化すれば、

導電ペースト中のビヒクルの分解による電極の収縮をパラジウムの酸化による膨張が補償することになり、電極層の急激な収縮を抑えることができる。導電ペーストはその流動性を保つため、誘電体シートと比べ一般にはより多くの有機物を含むことを考慮すると、パラジウムの面度な酸化は積層体のクラックやデラミネーションの防止にむしろ好影響を及ぼす。パラジウムの酸化量、即ち膨張量は酸化物の被覆量で調節可能であり、各誘電体に合わせて導電ペーストの膨張収縮特性を調節することができる。

パラジウムに被覆された酸化物の働きの第二は、パラジウムの焼結時にパラジウムの粒界に存在する酸化物がパラジウム原子の拡散を防ぎ、異常粒成長を防ぎ、緻密な電極層を形成する点にある。この場合パラジウム表面に被覆された酸化物は確實にパラジウム粒界に存在することになり、その異常粒成長抑制効果は導電ペーストに添加物を直接加えた場合に比べ高い。

パラジウムの異常粒成長を抑えるには、酸化物

の被覆量はパラジウムに対し、1～5重量%程度でよい。1重量%以下ではその効果が現われず、5重量%以上では粒界に異った酸化物が析出となり、導電率に悪影響を及ぼす様になる。また、電極層の膨張収縮特性を調整するために必要なパラジウムの被覆量も一般にはこの範囲内で充分であり、パラジウムの被覆量は誘電体の収縮率により異なり、誘電体の収縮率が大きい場合にはより多くの被覆が必要となる。

パラジウムへ酸化物を被覆するには、例えばパラジウム粉末を水に分散させ、これに硫酸、アルミニウム、マグネシウム、カルシウムから選ばれた元素の酸化物のコロイド溶液を添加し、攪拌した後乾燥させることにより得られる。あるいはまた、パラジウム塩化物及び/又はパラジウムのコロコロ状体の水溶液を用意し、この水溶液に水ガラス(アルカリケイ酸塩)を加えた後、還元剤を加え、攪拌後乾燥させてもよい。水ガラスの他には塩化アルミニウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム等の無機塩の水溶液が使用できる。

セルロース4、多価アルコール30、脂肪族ナフタ16各重量%の組成でペースト30gを作成し、 BaTiO_3 ・ Ca_2rO_3 ・ SrTiO_3 誘電体(A材)と BaTiO_3 ・ Ca_2rO_3 誘電体(B材)にステンレス製スクリーンを用いて印刷した。何も印刷されていない誘電体シートを下層として10層重ね、パラジウムペーストを印刷した誘電体シートを中間層として下層の上に10層重ね、更にその上に何も印刷されていない誘電体シートを上層として10層重ね、 500kg/cm^2 でプレスし、 $2\times 2\text{mm}$ で厚さ約1mmの積層体を作成した。この積層体の膨張収縮特性をTMAを用いて調べた。また、比較のため誘電体シートのみを50層重ね、TMAにより室温から900℃までの膨張収縮特性を調べた。

このTMA測定結果から、いずれの場合も焼成温度が300～400℃まで収縮率が大きくなって行き、それ以上に温度が上昇すると収縮率が減少し、逆に膨張率が大きくなる膨張収縮白線が得られる。

この膨張収縮曲線から酸化物の被覆量が多くな

るに従い、パラジウムの酸化が増えられ、積層体の収縮率が小さくなっていくことが分り、A材の場合には、被覆量2%で積層体の膨張収縮特性が誘電体の膨張収縮特性と一致し、B材の場合には被覆量1.5%で膨張収縮特性がほぼ一致することが分かる。

〔実施例〕

実施例1

粒径0.3 μm のパラジウム球状粉末100gを100mlの水に分散させ、攪拌しながら、これに100ml中に粒径0.01～0.02 μm の酸化珪素が20g含まれるコロイド溶液を12.5ml、25.0ml、37.5ml、62.5ml加え、1時間攪拌した後遠心分離器にかけ、脱水した後乾燥し、酸化珪素を被覆したパラジウム粉末を得た。酸化珪素の被覆量はコロイド溶液量に比例し、コロイド溶液量が12.5mlの場合、酸化パラジウムに対し1%、25.0mlの場合2%、37.5mlの場合3%、62.5mlの場合5%となる。この酸化珪素被覆パラジウム粉末50、エチル

セルロース4、多価アルコール30、脂肪族ナフタ16各重量%の組成でペースト30gを作成し、 BaTiO_3 ・ Ca_2rO_3 ・ SrTiO_3 誘電体(A材)と BaTiO_3 ・ Ca_2rO_3 誘電体(B材)にステンレス製スクリーンを用いて印刷した。何も印刷されていない誘電体シートを下層として10層重ね、パラジウムペーストを印刷した誘電体シートを中間層として下層の上に10層重ね、更にその上に何も印刷されていない誘電体シートを上層として10層重ね、 500kg/cm^2 でプレスし、 $2\times 2\text{mm}$ で厚さ約1mmの積層体を作成した。この積層体の膨張収縮特性をTMAを用いて調べた。また、比較のため誘電体シートのみを50層重ね、TMAにより室温から900℃までの膨張収縮特性を調べた。

実施例2

実施例1のA材を用いた場合について、酸化珪素を2重量%被覆したパラジウムを用いた積層体と、被覆処理を行わないパラジウムを用いた積層体を焼結し、断面を研磨し、SEM観察によりクラック、デラミネーションの発生の有無を調べた。焼結は電気炉を用い、1350℃まで昇温し、2時間保持した後、炉中で自然冷却し、パラジウムの酸化を防ぐため850℃まで炉から取り出し、大気中で冷却した。測定は各試料について50点行った。その結果焼結のないパラジウムによると50点にデラミネーションが10点、クラックが2点認められたのに対し、酸化珪素を被覆したパラジウムを用いた積層体はクラック、デラミネーション

ンが全く無く、被覆の効果が顕著に認められた。

オンを効果的に防止することができる。

実施例 8

実施例 1 の酸化亜鉛を 2 重量%被覆したパラジウム粉を用いたペーストと、被覆処理を行わないパラジウム粉を用いたペーストをアルミナ基板に印刷し、乾燥後 1300℃で 10 分間焼成し、焼成面の SEM 観察を行い、また焼成面の比抵抗の測定を行った。

特許出願人 住友金属鉱山株式会社

その結果、被覆処理を行わないパラジウムを用いた場合にはパラジウムの異常粒成長がおり、焼成表面に孔を生じており、比抵抗も $38.8 \mu\Omega$ - \square と高く、一方被覆処理を行ったパラジウムを用いた場合には、焼成表面はち密になり、比抵抗が $18.8 \mu\Omega$ - \square と低くなることが分った。

(発明の効果)

本発明のペーストによればコンデンサ焼結の際内部電極の異常粒成長を効果的に防止してち密な電極を得ることができ、また熱膨張収縮を使用するコンデンサ材料に合わせて調節することができ、膨張収縮の差に起因するクラック、デラミネーシ